

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 01 355.5
Anmeldetag: 16. Januar 2003
Anmelder/Inhaber: Goldschmidt AG, Essen, Ruhr/DE
Bezeichnung: Äquilibrierung von Siloxanen
IPC: C 07 F 7/18

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Wehrer

G o l d s c h m i d t AG, Essen

Äquilibrierung von Siloxanen

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Äquilibrierungsprodukten von Organosiloxanen durch Umlagerung der Siloxanbindung an einen Kationenaustauscherharz, die so erhältlichen Organopolysiloxane sowie deren Verwendung.

5

Äquilibrierungen von Siloxanen an Ionenaustauscherharzen gehören zum Stand der Technik. Unter der Vielzahl bekannter Systeme ist der Amberlyst-Ionenaustauscher (insbesondere Amberlyst® 15) eine häufig genutzte katalytische Phase.

10

So beschreibt die DE-A-21 52 270, auf die auch im Hinblick auf die vorliegende Erfindung vollumfänglich Bezug genommen wird, ein Verfahren zur Herstellung von Äquilibrierungsprodukten von Organosiloxanen durch Umlagerung der Siloxanbindung an einem Kationenaustauscherharz, wobei man als Ausgangsmaterial benutztes Organosiloxan oder ein Organosiloxangemisch bei einer Temperatur von etwa 10 °C bis etwa 100 °C durch eine Packung fließen lässt, die als Kationenaustauscherharz ein makrovernetztes, Sulfonsäuregruppen enthaltendes Kationenaustauscherharz mit einem durchschnittlichen Porenvolumen von wenigstens etwa 0,01 cm³ enthält und die ausgeflossenen Organosiloxane isoliert.

15

20

25

Neben der Herstellung nichtfunktioneller Polydimethylsiloxane wird dort die Möglichkeit zur Herstellung copolymerer Dimethylsiloxan-poly(methyl)wasserstoffsiloxane durch Äquilibrierung eines Gemisches bestehend aus Methylhydrogenpolysiloxan, Hexamethyldisiloxan und Siloxancyclen an der makrovernetzten Ionenaustauscherphase Amberlyst® 15 beschrieben.

30

Nun sind copolymere Dimethylsiloxan-poly(methyl)wasserstoffsilo-
loxane u.a. wertvolle Edukte bei der Herstellung von PU-Sta-
bilisatoren, insbesondere für Heißweichschaumsysteme. Die Lehre
der DE-A-21 52 270 aufgreifend, wurde versucht, ein bewährtes
5 Stabilisatorsystem dadurch herzustellen, indem man zunächst ein
Gemisch bestehend aus Hexamethyldisiloxan, Poly(methyl)was-
serstoffsiloxan und Siloxancyklen unter der Einwirkung von Am-
berlyst® 15 als saurem Katalysator bei 95 °C ins Äquili-
briergleichgewicht überführt, und dann unter der katalytischen
10 Wirkung eines Platinmetallkomplexes eine Mischung von
Allylpolyethern unter Knüpfung von SiC-Bindungen an den Silo-
xanrücken anlagert.

Das hierbei gewonnene Polyethersiloxan fiel jedoch als trübe.
15 Flüssigkeit aus, deren stabilisierende Aktivität in der Ver-
schäumung von Weichschaumsystemen derartig eingeschränkt ist,
dass bei ihrer Verwendung als Stabilisator Kollaps hervorgeru-
fen wird.

20 Die zu lösende technische Aufgabe bestand nun darin, ein System
zu finden, das die Äquilibrierung von SiH-Gruppen tragenden Si-
loxanen so gestattet, dass diese Nachteile auf dem Weg der Wei-
terverarbeitung vermieden werden.

25 Die vorgenannte Aufgabe wird in einer Ausführungsform ge-
löst durch ein Verfahren zur Herstellung von Äquilibrie-
rungsprodukten von Organosiloxanen durch Umlagerung der Si-
loxanbindung an einem Kationenaustauscherharz, wobei man
ein als Ausgangsmaterial benutztes Organosiloxan oder ein
30 Organosiloxangemisch bei einer Temperatur von 10 °C bis
120 °C mit einem makrovernetzten, Sulfonsäuregruppen ent-
haltenden Kationenaustauscherharz in Kontakt bringt und die
erhaltenen äquilibrierten Organosiloxane isoliert, dadurch
gekennzeichnet, dass man ein Kationenaustauscherharz

einsetzt, dessen Produkt P aus deren spezifischer Oberfläche und deren mittlerem Porendurchmesser $P \geq 2,2 \times 10^{-3}$ m³/kg und die spezifische Oberfläche $A \geq 35$ m²/g betragen.

5 Überraschenderweise wurde gefunden, dass beispielsweise Lewatit® K 2621 als sulfonsaures Ionenaustauscherharz die zeitadäquat zügige Einstellung des Äquilibriergleichgewichtes ermöglicht und dass die so gewonnenen Wasserstoffsiloxane vorzügliche Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Polyurethan-
10 Weichschaumstabilisatoren sind.

Dieser Befund ist für den Fachmann überraschend, da dieses polymere Harz als makroporöses sulfoniertes Polystyrol eine identische chemische Grundstruktur wie Amberlyst® 15 besitzt und
15 darüber hinaus auch ähnliche makroskopische Eigenschaften zeigt, wie in Tabelle I wiedergegeben ist:

Tabelle I:

20

Ionenaustauscherharz	Oberfläche [m ² /g]	Mittlerer Porendurchmesser [nm]
Amberlyst® 15	45	25
Lewatit® K 2621	40	65

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass man niedermolekulare, insbesondere lineare
25 Organopolysiloxane depolymerisiert und äquilibriert. Insbesondere isoliert man ein Organosiloxan, das sich im Gleichgewicht der chemischen Verbindungen befindet. Es wird insbesondere ein Organosiloxan als Ausgangsmaterial verwendet, dessen Viskosität bis zu etwa 10.000 cP beträgt.

In einer weiteren Ausführungsform wird ein Kationenaustauscherharz verwendet, dessen mittlerer Porendurchmesser wenigstens etwa 65 nm beträgt und dessen durchschnittliche spezifische Oberfläche etwa 30 bis 50 m²/g beträgt.

5

Die Umlagerung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 35 °C bis etwa 100 °C durchgeführt.

10

Erfindungsgemäß wird das Verfahren in einer weiteren Ausführungsform kontinuierlich durchgeführt; man trennt aus dem ausfließenden Organosiloxangemisch eine Fraktion mit dem gewünschten Siedebereich ab, führt die Fraktion mit dem nicht gewünschten Siedebereich in die Einspeisung aus Organosiloxanen zurück.

15

Insbesondere wird als Ausgangsmaterial ein Gemisch aus Hexamethyldisiloxan, Poly(methyl)wasserstoffsiloxan und Siloxan-cyclen verwendet.

20

Eine weitere Ausführungsform ist die Verwendung von Organosiloxanen zur Knüpfung von SiC-Bindungen, wobei man ein Gemisch dieser Organosiloxane und Allylpolyether mit einem Platinmetallkomplex in Kontakt bringt und das gewonnene Polysiloxan als Polyurethan-Weichschaumstabilisator einsetzt.

25

30

Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung ist es möglich, statistisch einheitlich aufgebaute Organowasserstoffsiloxane mit definiertem Gleichgewicht von linearen und cyclischen Verbindungen durch Äquilibration eines Gemisches von Methylwasserstoffpolysiloxan und cyclischen oder linearen, gegebenenfalls Wasserstoff-funktionalisierten Polysiloxanen unter Verwendung eines definierten makrovernetzten, Sulfonsäuregruppen-enthaltenden Kationenaustauscherharzes herzustellen. In Bezug auf

diese und weitere Definitionen wird ausdrücklich auf die DE-A-21 52 270 Bezug genommen.

Es gilt festzustellen, dass durchgängig alle Weichschaumstabilisatoren (Polyethersiloxane), die auf der Basis von Amberlyst® 15, Purolite® CT 169 D (Oberfläche 35 bis 50 m²/g, mittlerer Porendurchmesser 24,0 bis 42,5 nm) oder Purolite® CT 165 (Oberfläche 2,5 m²/g, mittlerer Porendurchmesser > 100), als Ionenaustauschersystem hergestellt wurden, trübe Flüssigkeiten sind, die zum Kollaps des PU-Schaums führen. Wesentliche Parameter zur Beschreibung der erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysatorphasen sind also die spezifische Oberfläche und die Porosität, d. h. der mittlere Porendurchmesser. Bildet man aus beiden Größen ein Produkt, so hat dieses den Charakter einer inversen Dichte (Volumen : Masse) und erlaubt eine saubere Differenzierung der funktionsfähigen von nichterfindungsgemäß einzusetzenden Ionenaustauschern.

Am beispielhaft eingesetzten Ionenaustauscher Lewatit® K 2621 sieht die Betrachtung wie folgt aus:

$$40 \text{ m}^2/\text{g} \times 65 \text{ nm} = 2.600 \text{ m}^2 \text{ nm}/\text{g} = 2,6 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}.$$

Anhand folgender Beispiele soll der Vorteil der vorliegenden Erfindung aufgezeigt werden.

Ausführungsbeispiele:

Vorbereitung der im erfindungsgemäßen und im nicht erfindungsgemäßen Beispiel eingesetzten sulfonsauren Ionenaustauscherharze

Lewatit® K-2621 wurde in der handelsüblichen stark wasserhaltigen Form in offenen Abdampfschalen für einen Zeitraum von 18

Stunden in einen auf 60 °C beheizten Trockenschrank gestellt und dann in noch warmen Zustand in inertisierte Gefäße unter Feuchtigkeitsausschluss überführt und aufbewahrt.

- 5 Amberlyst® 15 wurde in der handelsüblichen 5 % Wasser enthaltenden Form direkt eingesetzt.

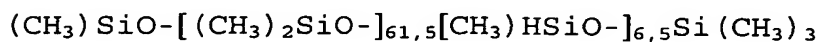
Beispiel 1:

- 10 Herstellung eines Wasserstoffsiloxans (erfindungsgemäßes Beispiel)

Ein Gemisch bestehend aus 223,0 g Decamethylcyclopentasiloxan (D₅), 20,2 g Poly(methyl)wasserstoffsiloxan PTF1 (SiH-Gehalt: 15,75 Val/kg) und 6,9 g Hexamethyl-disiloxan HMDS (61,5 mol D₅ : 0,135 mol PTF1 : 0,865 mol HMDS) wurde mit 3 m-% vorgetrockneten Ionenaustauscherharz Lewatit® K-2621 versetzt und für 6 Stunden bei 95 °C unter ständigem Rühren äquilibriert und nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird das Ionenaustauscherharz durch Filtration abgetrennt. Der Gehalt an aktivem SiH wurde mit Hilfe der Gasvolumetrie (Zersetzung einer eingewogenen Siloxanprobe mit Hilfe einer Natriumbutylatlösung) zu 1,26 Val/kg bestimmt. Die Viskosität des Wasserstoffsiloxans lag bei 86,4 mPas (25 °C).

Die ²⁹Si-NMR-Spektroskopie wies dem erfindungsgemäß gewonnenen Wasserstoffsiloxan eine mittlere Struktur zu, die sich durch folgende Formel wiedergeben ließ:

30

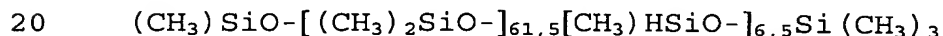


Vergleichsbeispiel 1:

Herstellung eines Wasserstoffsiloxans

5 Ein Gemisch bestehend aus 223,0 g Decamethylcyclopenta-
siloxan (D₅), 20,2 g Poly(methyl)wasserstoffsiloxan PTF1
(SiH-Gehalt: 15,75 Val/kg) und 6,9 g Hexamethyl-disiloxan
HMDS (61,5 mol D₅ : 0,135 mol PTF1 : 0,865 mol HMDS) wurde
mit 3 m-% Ionenaustauscherharz Amberlyst® 15 versetzt und
10 für 6 Stunden bei 95 °C unter ständigem Rühren äquilibriert
und nach Abkühlen des Reaktionsgemisches das Ionenaus-
tauscherharz durch Filtration abgetrennt. Der Gehalt an ak-
tivem SiH wurde mit Hilfe der Gasvolumetrie zu 1,26 Val/kg
bestimmt. Die Viskosität des Wasserstoffsiloxans lag bei
15 80,3 mPas (25 °C).

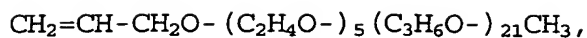
Die ²⁹Si-NMR-Spektroskopie wies dem so gewonnenen Was-
serstoffsiloxan folgende mittlere Struktur zu:



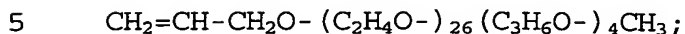
Beispiel 2:

25 (Weiterverarbeitung des in Beispiel 1 gewonnenen Was-
serstoffsiloxans zu einem Polysiloxan-Polyoxyalkylen-
Blockmischcopolymerisat)

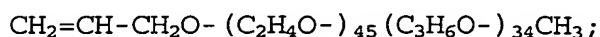
30 In einem mit Tropftrichter, Rührer, Thermometer, Gaseinleitung
und Rückflusskühler versehenen Kolben wurden 259,2 g (0,185
Mol) eines Polyethers der mittleren Formel



86,4 g (0,062 Mol) eines Polyethers der mittleren Formel

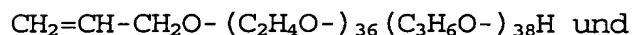


234,5 g (0,061 Mol) eines Polyethers der mittleren Formel

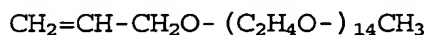


10

156,4 g (0,041 Mol) eines Polyethers der mittleren Formel



15 37,0 g (0,061 Mol) eines Polyethers der mittleren Formel



gemeinsam mit 15,4 mg cis-(NH₃)₂PtCl₂ vorgelegt. Die Apparatur
20 wurde durch einen leichten Stickstoffstrom inertisiert. Nach
Aufheizen auf 120 °C wurden 240 g (= 0,301 Mol SiH) des Was-
serstoffsiloxans aus Beispiel 1 im Verlauf von 30 Minuten zuge-
tropft. Man ließ das Reaktionsgemisch 3 Stunden nachreagieren
und erzielte einen quantitativen SiH-Umsatz (gasvolumetrisch
bestimmt durch Umsetzung mit Natriumbutylat-Lösung). Man er-
25 hielt nach Filtration über eine Seitz-K-300-Filterscheibe ein
klares, leicht gelbliches Produkt.

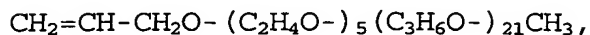
Vergleichsbeispiel 2:

30

(Weiterverarbeitung des in Vergleichsbeispiel 1 gewonnenen
Wasserstoffsiloxans zu einem Polysiloxan-Polyoxyalkylen-
Blockmischcopolymerisat)

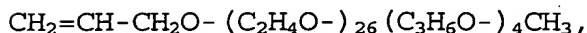
Analog Beispiel 2 wurden in einem mit Tropftrichter, Rührer, Thermometer, Gaseinleitung und Rückflusskühler versehenen Kolben 259,2 g (0,185 Mol) eines Polyethers der mittleren Formel

5

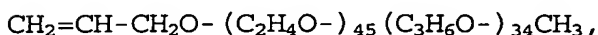


86,4 g (0,062 Mol) eines Polyethers der mittleren Formel

10

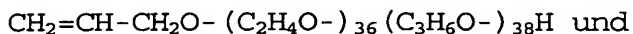


234,5 g (0,061 Mol) eines Polyethers der mittleren Formel



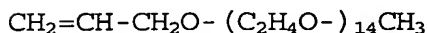
15

156,4 g (0,041 Mol) eines Polyethers der mittleren Formel



20

37,0 g (0,061 Mol) eines Polyethers der mittleren Formel



25

gemeinsam mit 15,4 mg cis-(NH₃)₂PtCl₂ vorgelegt. Die Apparatur wurde durch einen leichten Stickstoffstrom inertisiert. Nach Aufheizen auf 120 °C wurden 240 g (= 0,301 Mol SiH) des nicht Wasserstoffsiloxans aus Vergleichsbeispiel 1 im Verlauf von 30 Minuten zugetropft. Man ließ das Reaktionsgemisch 3 Stunden nachreagieren und erzielte einen quantitativen SiH-Umsatz (gasvolumetrisch bestimmt durch Umsetzung mit Natriumbutylat-Lösung). Trotz des quantitativen SiH-Umsatzes war das erhaltene Polysiloxan-Polyether-Copolymer eine trüb-opaque, leicht gelbliche Flüssigkeit, die auch nach Filtration über eine Seitz-K-300-Filterscheibe nicht klar wurde.

30

Beispiel 3/Vergleichsbeispiel 3:

Die anwendungstechnische Prüfung der hergestellten Schaumstabilisatoren erfolgte mit einer Schaumrezeptur auf folgende Weise:

5

Jeweils 300 Teile eines handelsüblichen Polyethers zur Herstellung von flexiblen Polyurethanschaumstoffen, welcher im mittleren Molekül drei Hydroxylgruppen aufwies und ein Molekulargewicht von 3.500 hatte, wurden mit 15 Teilen Wasser, 15 Teilen eines physikalischen Treibmittels, der entsprechenden Menge des zu testenden Schaumstabilisators gemäß dem erfindungsgemäßen Beispiel 2 bzw. dem Vergleichsbeispiel 2, 0,33 Teilen Diethylentriamin und 0,69 Teilen Zinnoctoat unter gutem Rühren vermischt. Nach Zugabe von 189 Teilen Toluoldiisocyanat (Isomerengemisch 2,4 und 2,6 im Verhältnis 4 : 1) wurde mit einem Glattrührer 7 Sekunden bei 2.500 U/Min. gerührt und das Gemisch in einen oben offenen Kasten gegossen. Es entstand ein feinporiger Schaumstoff, der durch folgende Parameter charakterisiert wurde:

20

1. Das Rücksacken des Schaumstoffes am Ende der Steigphase (in Tabelle II als "Rückfall" bezeichnet).
2. Die Zahl der Zellen pro Zentimeter Schaum, die man mikroskopisch ermittelte.

25

Die Tabelle II stellt die Messwerte für 2 verschiedene Konzentrationen (1,8 Teile/1,5 Teile) des nach erfindungsgemäßem Verfahren gewonnenen (Beispiel 2) sowie des nicht erfindungsgemäß hergestellten Stabilisators (Produkt des Vergleichsbeispiels 2) gegenüber.

30

Tabelle II:

Beispiel	Rückfall	Zellen pro Zentimeter
Beispiel 3	0,7 / 1,4	15
Vergleichsbeispiel 3	Kollaps	n.b.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Äquilibrierungsprodukten von Organosiloxanen durch Umlagerung der Siloxanbindung an einem sulfonsauren Kationenaustauscherharz, wobei man ein als Ausgangsmaterial benutztes Organosiloxan oder ein Organosiloxangemisch bei einer Temperatur von 10 °C bis 120 °C mit einem makrovernetzten, Sulfonsäuregruppen enthaltenden Kationenaustauscherharz in Kontakt bringt und die erhaltenen äquilibrierten Organosiloxane isoliert, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Kationenaustauscherharz einsetzt, dessen Produkt P aus deren spezifischer Oberfläche und deren mittlerem Porendurchmesser $P \geq 2,2 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ und die spezifische Oberfläche $A \geq 35 \text{ m}^2/\text{g}$ betragen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man niedermolekulare Organopolysiloxane depolymerisiert.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man niedermolekulare Organopolysiloxane äquilibriert.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel einen aliphatischen Kohlenwasserstoff verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Organopolysiloxan isoliert, das sich im Gleichgewicht der chemischen Verbindungen befindet.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Kationenaustauscherharz verwendet, dessen mittlerer Porendurchmesser wenigstens etwa 65 nm beträgt.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umlagerung bei einer Temperatur von etwa 35 bis etwa 100 °C durchführt.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man Organosiloxane als Ausgangsmaterial verwendet, deren Viskosität bis zu etwa 10.000 cP beträgt.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Kationenaustauscherharz verwendet, dessen durchschnittliche spezifische Oberfläche etwa 30 bis 50 m²/g beträgt.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man das Verfahren kontinuierlich durchführt, aus dem erhaltenen Organosiloxangemisch eine Fraktion mit dem gewünschten Siedebereich abtrennt und die Fraktion mit dem nicht gewünschten Siedebereich in die Einspeisung aus Organosiloxanen zurückführt.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch aus Hexamethyldisiloxan, Poly-(methyl)wasserstoffsiloxan und Siloxancyklen als Ausgangsmaterial verwendet.
- 30 12. Organopolysiloxane erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 11.

13. Verwendung von Organosiloxanen nach Anspruch 12 zur Knüpfung von SiC-Bindungen, wobei man ein Gemisch dieser Organosiloxane, Allylpolyether mit einem Platinmetallkomplex in Kontakt bringt.

5

14. Verwendung nach Anspruch 13, wobei man das gewonnene Polysiloxan als Polyurethan-Weichschaumstabilisator einsetzt.

Zusammenfassung:

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Äquilibrierungsprodukten von Organosiloxanen durch Umlagerung der Siloxanbindung an einen Kationenaustauscherharz, die so erhältlichen Organopolysiloxane sowie deren Verwendung.